

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-287368

(43)Date of publication of application : 11.10.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C08J 3/24

C08K 5/14

C08L 23/16

(21)Application number : 05-074227

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 31.03.1993

(72)Inventor : MASUDA KAZUHIKO
YOKOTE YUKIO
KUMAGAI MASATOSHI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title elastomer resisting to bleed out and fogging and improved in flexibility, rubber elasticity, mechanical strengths, etc., by mixing a syndiotactic PP with a specified copolymer rubber.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. total of 10-90wt.% syndiotactic PP (A) having a pentad syndiotacticity of 0.7 or above and 90-10wt.% ethylene/propylene copolymer rubber (B) having a Mooney viscosity (100° C, ML1+4) of 5-120 is mixed with 0.1-3.0 pts.wt. organic peroxide to obtain a composition. This composition is dynamically crosslinked under melt kneading to partially crosslink component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3328360

[Date of registration] 12.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287368

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/10	L D D	7107-4 J		
C 0 8 J 3/24	C E Q Z	9268-4 F		
C 0 8 K 5/14	K E S	7242-4 J		
C 0 8 L 23/16	L C Y	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-74227

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 増田 和彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 横手 幸夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 熊谷 誠敏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー

(57)【要約】

【構成】実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%を含み、該 (B) 成分が部分的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

【効果】この組成物は柔軟性、ゴム弾性に優れ、かつ十分な機械的強度を有するだけでなく、成形品の感触が良好で表面光沢が低く外観に優れるので軟質成形材料として種々の用途に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムまたはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%を含み、該 (B) 成分が部分的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

【請求項2】 実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%および有機過酸化物よりなる組成物をに溶解混練しながら動的に架橋することにより部分的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

【請求項3】 実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%及び有機過酸化物よりなることを特徴とする熱可塑性エラストマー用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は柔軟性、ゴム弾性、機械的強度のみならず外観、感触に優れ、ブリードアウト、フォギング現象が起こりにくいような成形品を得るために用いられる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 シンジオタクチックポリプロピレンは従来、バナジウム化合物とエーテルおよび有機アルミニウムからなる触媒を用いた低温重合により得られることが知られていたが、この方法で得られるポリマーはそのシンジオタクティシティが低く、本来のシンジオタクチックな性質を表しているとは言い難かった。これに対して、J. A. Ewenらにより非対称な配位子を有する遷移金属触媒とアルミノキサンからなる触媒によってシンジオタクチックペンタッド分率が0.7を超えるようなタクティシティの高いポリプロピレンを得られることが初めて発見された (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256)。

【0003】 上記J. A. Ewenらの方法により得られたポリマーはシンジオタクティシティが高く、アイソタクチックポリプロピレンよりもエラストックな性質を有していたが、これを軟質の成形材料として例えば軟質塩化ビニルや加硫ゴム等が使用されている分野に利用しようとする場合、その柔軟性やゴム弾性、機械的強度は十分なものではなかった。一般に、ポリプロピレンにエチレン-プロピレン共重合体ゴム等を配合することによりその柔軟性や耐衝撃性を改良する試みがなされているが、この方法により得られる樹脂組成物は柔軟性や耐衝撃性に優れるものの、ゴム弾性や機械的強度及び外観は十分でなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記の問題点を解決した、柔軟性、ゴム弾性、機械的強度のみならず外観、感触に優れ、ブリードアウト、フォギング現象が起こりにくいような成形品を得るために用いられる熱可塑性エラストマーおよびそれを製造するための組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、シンジオタクチックポリプロピレンおよびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムとを、有機過酸化物あるいはこれと架橋助剤の存在下に溶解混練しながら動的に架橋することにより柔軟性、ゴム弾性、機械的強度および表面外観に優れた熱可塑性エラストマーが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、(1) 実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%を含み、該 (B) 成分が部分的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマーである。また、実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%および有機過酸化物よりなる組成物をに溶解混練しながら動的に架橋することにより部分的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー。および、実質的にシンジオタクチック構造を有するポリプロピレン (A) 10～90重量%、およびエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム (B) 90～10重量%及び有機過酸化物よりなることを特徴とする熱可塑性エラストマー用組成物である以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】 本発明は柔軟性、即ちヤング率が小さく、ゴム弾性、即ち永久伸びが小さく、外観、即ち表面光沢がなく高級感を与えるためグロスが小さいこと等の特徴を有する熱可塑性エラストマーを与えることを特徴とするものである。本発明の組成物ではシンジオタクチックポリプロピレンを10～90重量%、好ましくは20～80重量%用いる。10重量%未満では得られる組成物の機械的強度、成形性、耐熱性、耐薬品性が劣り、90重量%を越えると柔軟性、耐衝撃性、感触に劣る。

【0008】 本願発明の熱可塑性エラストマーの用途はその目的、特に硬度によって組成を選択することができ、例えば自動車バンパーフェイスの場合はシンジオタクチックポリプロピレン60～90重量%、自動車マ

ッドガード(泥よけ)の場合は40~60重量%、自動車内装表皮材の場合は10~50重量%用いるのが好ましい。本願発明のシンジオタクチックポリプロピレンを用いた組成物をシート等に成形した場合、成形品はアイソタクチックポリプロピレンを用いたものに比べてしなやかさやしっとり感があり、感触が優れる。さらに、シンジオタクチックポリプロピレンはアイソタクチックポリプロピレンに比べて剛性が低いため、アイソタクチックポリプロピレンに比べて組成物中のポリプロピレンの割合を多くできるのでゴムを配合したときの耐薬品性の低下が少なく、その成形品の表面は傷が付き難い。

【0009】本発明においてシンジオタクチックポリプロピレンを製造する触媒としては、例えば特開平2-41303号公報、特開平2-41305号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報、特開平3-179005号、特開平3-179006号公報、特開平4-69394号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるような触媒を挙げることができるが、異なる構造の触媒であってもシンジオタクチックペンタッド分率が0.7以上のポリプロピレンを製造できるものであれば利用でき、その重合方法としてはスラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれも利用できる。

【0010】本発明において用いられるシンジオタクチックポリプロピレンは実質的にシンジオタクチック構造を有している限り、例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類や、ヘキサジェン、オクタジェン、デカジェン、ジシクロペンタジェン、5-エチリデン2-ノルボルネンなどのジエン類を少量含有する共重合体であっても差し支えない。そのような共重合体は、前記のシンジオタクティシティの良好なポリ- α -オレフィンを与える公知の触媒の存在下にプロピレンと少量のコモノマーを共重合することによって得ることができる。

【0011】本発明で使用されるシンジオタクチックポリプロピレンホモポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は好ましくは0.7以上、特に好ましくは0.85以上であり、0.7未満のものは耐熱性、成形性が劣る。シンジオタクチックポリプロピレンコポリマーのシンジオタクチックペンタッド分率は好ましくは0.3以上、特に好ましくは0.5以上である。

【0012】本発明において用いられるエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムまたはエチレン-プロピレン共重合体ゴムは公知のものが使用でき、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムの共重合に用いられるジエンモノマーとしては炭素数5~20の非共役ジエン、例えば1,4-ヘキサジェン、5-メチル-1,5-ヘキサジェンおよび1,4-オクタジェン、

シクロヘキサジェン、シクロオクタジェン、ジシクロペンタジェン、5-エチリデン-、5-ブチリデン-2-ノルボルネン2-イソプロペニル-5-ノルボルネンなどが挙げられる。これらの中でエチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジェンを用いたものが好ましい。使用するゴムのムーニー粘度は100℃、 ML_{1+4} で5~120が望ましく、特に望ましくは10~100である。ムーニー粘度が5未満の場合、機械的強度が不足し、120を越えると流動性が悪く、成形性に劣る。本願発明の方法ではエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムまたはエチレン-プロピレン共重合体ゴムのうちより架橋されやすいエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムを使用する方が好ましい。

【0013】本発明では架橋剤として有機過酸化化合物が用いられ、これはエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム等の不飽和ゴムまたはエチレン-プロピレン共重合体ゴム等の飽和ゴムを架橋するのに用いられる公知のものが使用でき、例えばジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、*p*-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド等が挙げられる。これらの中で臭気性、スコーチ安定性の点で特に2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

【0014】その添加量は、シンジオタクチックポリプロピレンとエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムの合計100重量部に対して0.1~3.0重量部、好ましくは0.2~1.0重量部である。添加量が0.1重量部未満では、(B)のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムの架橋が十分に行われないので、得られる組成物は歪み回復、反撥弾性等のゴムの性質や機械的強度に劣る。3.0重量部を越えると、(A)のシンジオタクチックポリプロピレンの分子量が著しく低下して組成物の機械的強度が低下するだけでなく、(B)のエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムが過度に架橋されて組成物の流動性が低下し、また特に押出シートに成形した場合その表面が荒れて外観や感触に劣

る。

【0015】本発明において有機過酸化物による部分架橋を行う際には通常架橋反応に使用される種々の添加剤を添加することができ、特に架橋助剤を添加することが好ましい。用いられる架橋助剤としては、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等の過酸化物架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性ビニルモノマーが例示できる。その添加量は、有機過酸化物と等量ないし2倍量が好ましい。過剰に添加すると架橋反応が過度に進行して組成物の流動性が低下するため成形性に劣るだけでなく、組成物中に残留する未反応のモノマーが多くなるので好ましくない。

【0016】本発明では、組成物の柔軟性やゴム弾性を向上させ、成形時の流動性を改良する目的でプロセスオイル等の各種軟化剤を配合することができる。その方法としては予めエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムに配合する方法、シンジオタクチックポリプロピレンとエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴムを混合する際、あるいは熔融混練する際に配合する方法のいずれでもよい。その量は特に限定されないが、大量に配合すると組成物の機械的強度が著しく低下するばかりでなく、成形品としたときに軟化剤が表面に浮きだすためべたついて感触が悪くなり、またフォギングの原因となるので好ましくない。

【0017】本発明の組成物は、柔軟性、機械的強度、成形性、耐熱性、耐薬品性、成形品の外観、感触を著しく低下させない範囲で、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムおよび/またはエチレン-プロピレン共重合体ゴム以外の樹脂およびゴムを含んでもよい。例えば、エチレン-ブテンゴム、プロピレン-ブテンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物、スチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン-イソプレンブロック共重合体の水素添加物、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン等が挙げられる。また、組成物の流動性およびゴム弾性を損なわない範囲で充填剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、タルク、シリカ、マイカ、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、グラファイ

ト、ガラス繊維、ガラスビーズ、炭素繊維等、さらに必要に応じてブロッキング防止剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐放射線剤、染料、顔料等の各種添加剤を添加してもよい。

【0018】本発明の組成物は、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、2軸押出機等を使用して熔融混練することにより製造できる。例えば2軸押出機を用いる場合、材料を一括してヘンシェルミキサー等で混合したのち押出機にて熔融混練する方法、あるいは架橋剤および架橋助剤以外の材料を熔融混練、造粒し、ついで架橋剤および架橋助剤を加えて再度熔融混練、造粒する方法のいずれの方法も利用できる。このペレットは通常の射出成形法、押出成形法等により成形できる。特に、本発明の組成物はゴムを大量に含むような軟質材料に比べてゴムの含有量が比較的小さいため真空・圧空成形性に優れる。

【0019】

【実施例】本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例における測定方法は下記の通りであり、物性は第1~4表に示す。

(1) 引張破断強度、ヤング率: JIS K6301

(1号ダンベル)

(2) 引裂強度: JIS K6732 (直角型)

(3) 永久伸び: JIS 1号ダンベルを100%伸長して10分間保持し、荷重除去10分後の残留歪みを測定した。

(4) グロス: ASTM D-523、入射角 60度で測定

(5) 硬度: JIS K6301

【0020】実施例1~3

特開平2-41303号公報記載の方法により合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド2.3gおよび東ソー・アクゾ社製メチルアルミノキサン(重合度16.

1) 309gを用いて20℃、プロピレン圧力3.8kg/cm²で1.4時間、プロピレンの単独重合を行い、メタノール、塩酸で洗浄したのち乾燥して102.9kgのシンジオタクチックホモポリプロピレンを得た。このポリプロピレンの¹³C-NMRで測定したシンジオタクチックペンタッド分率は0.91、135℃のテトラリン溶液中で測定した極限粘度[η]は1.35dl/g、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分布(Mw/Mn)は2.4であった(SPP-1)。このポリプロピレンに、第1表または第2表の組成に従ってエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム(日本合成ゴム(株)製、EP57P)、架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、架橋助剤としてジビニルベンゼン、および公知の安定剤を配合して加圧ニーダー(株)森山製作所製)にて熔融混練

し、190℃で製品を取り出した。ついで220℃でプレス成形して厚さ1mmのシートを得た。

【0021】実施例4

実施例1記載の触媒系を用いて21℃、プロピレン圧力3.8kg/cm²で1.5時間、プロピレンとブテン-1との共重合を行い、メタノール、塩酸で洗浄したのち乾燥して35.0kgのシンジオタクチックプロピレン-ブテン-1ランダムコポリマーを得た。このポリプロピレンの135℃のテトラリン溶液中で測定した

[η]は1.22dl/g、GPCで測定したMw/Mnは2.1、赤外分光光度法により測定したブテン-1の含有量は10.5wt%であった(SPP-2)。以下、このポリプロピレンを用い実施例1と同様にしてプレスシートを得た。実験結果を第3表に示す。

【0022】実施例5

実施例1の重合で得られたポリプロピレン35重量%にエチレン-プロピレン共重合体ゴム(日本合成ゴム

(株)製、EP07P)を65重量%配合し、以下実施例1と同様にしてプレスシートを得た。実験結果を第4表に示す。

【0023】比較例1~2

実施例1および3において、有機過酸化物および架橋助剤を用いなかった他は同様にしてプレスシートを得た。

実験結果を第1表または第2表に示す。

比較例3

実施例4において、有機過酸化物および架橋助剤を用いなかった他は同様にしてプレスシートを得た。実験結果を第3表に示す。

【0024】

【表1】

第1表

項 目		単位	実施例1	実施例2	比較例1
樹脂組成	SPP-1	重量%	35	35	35
	SPP-2	重量%			
	EPDM	重量%	65	65	65
	有機過酸化物 架橋助剤	重量部 重量部	0.2 0.3	0.4 0.6	
物性	硬度	度	68	50	74
	引張破断強さ	kg/cm ²	139	91	114
	ヤング率	kg/cm ²	227	204	325
	引裂強さ	kg/cm	80	58	71
	永久伸び	%	13	11	22
	グロス	%	0.7	0.5	10.1

【0025】

【表2】

第2表

項 目		単位	実施例 3	比較例 2
樹脂組成	SPP-1	重量%	50	50
	SPP-2	重量%		
	EPDM	重量%	50	50
	有機過酸化物 架橋助剤	重量部 重量部	0.2 0.3	
物性	引張破断強さ	kg/cm ²	160	132
	ヤング率	kg/cm ²	690	980
	引裂強さ	kg/cm ²	105	100
	永久伸び	%	30	42
	グロス	%	7.6	48.7

【0026】

【表3】

第3表

項 目		単位	実施例 4	比較例 3
樹脂組成	SPP-1	重量%		
	SPP-2	重量%	50	50
	EPDM	重量%	50	50
	有機過酸化物 架橋助剤	重量部 重量部	0.2 0.3	
物性	引張破断強さ	kg/cm ²	113	109
	ヤング率	kg/cm	539	700
	引裂強さ	kg/cm	94	81
	永久伸び	%	22	35
	グロス	%	6.9	42.5

【0027】

【表4】

第4表

項 目		単位	実施例 5
樹脂組成	SPP-1	重量%	35
	SPP-2	重量%	
	EPM	重量%	65
	有機過酸化物 架橋助剤	重量部 重量部	0.2 0.3
物性	引張破断強さ	kg/cm ²	90
	ヤング率	kg/cm	214
	引裂強さ	kg/cm	72
	永久伸び	%	16
	グロス	%	0.9

【0028】

【発明の効果】本発明の組成物は、架橋剤および架橋助剤を用いずにシンジオタクチックポリプロピレンとエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム等を熔融混練して得られる組成物よりも柔軟性、機械的強度に優れ、特に永久伸び等のゴムの性質に優れる。また、アイソタクチックポリプロピレンを用いた場合に比べて配合するゴムが少量でも十分な柔軟性を有するので、耐薬品性、耐傷つき性に優れる。この組成物のシートは、表面光沢が低く外観や感触に優れ深絞り成形が可能であるので、例えば自動車内装の表皮材料として利用できる。さらに、使用後に焼却しても有害ガスを発生しないので、燃焼時の環境汚染が問題とされている塩化ビニル樹脂の代替として工業的に極めて有用である。